Beitrag zur Kenntnis hydrierter Naphtalinderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Harry Schreiterer
aus Reichenbach (Vogtland).

Göttingen 1924.
Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner).

Als Dissertation angenommen
von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Göttingen.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Oktober 1924.
Referent: Prof. Dr. Windaus.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meiner lieben Eltern

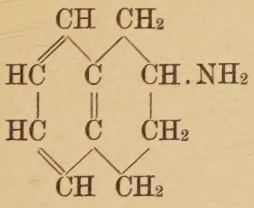
in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde im Allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Göttingen auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. A. Windaus vom Sommersemester 1921 bis Sommersemester 1923 ausgeführt.

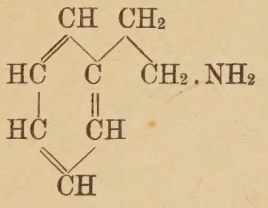
Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Windaus, für die mir stets zuteil gewordene liebenswürdige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Die interessante physiologische Wirksamkeit des ac.-Tetrahydro-β-naphtylamins, das von Bamberger[1]) zuerst dargestellt worden ist, und die mannigfachen Beziehungen dieses Stoffes zu einer Gruppe anderer Verbindungen von chemisch ähnlicher Konstitution und physiologisch ähnlichem Verhalten haben neuerdings zu mehrfachen Untersuchungen über die Ursache dieser eigenartigen Wirksamkeit geführt. Bamberger hatte als wichtiges Ergebnis seiner Arbeiten über tetrahydrierte Naphtaline gefunden, daß letztere sich wie Benzolderivate mit einer aliphatischen Seitenkette verhalten. Das ac.-Tetrahydro-β-naphtylamin (I) würde danach in Beziehung zu setzen sein zum β-Phenyläthylamin (II), also zu einem



I.

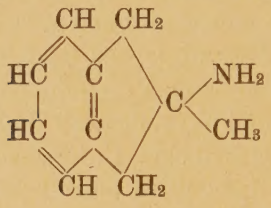


II.

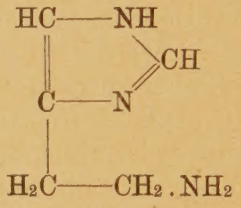
Benzolabkömmling, der die Aminogruppe ebenfalls in β-Stellung trägt. Dieser nahen chemischen Übereinstimmung beider Stoffe entsprechen auch die sehr ähnlichen physiologischen Eigenschaften. Beide rufen Pupillenerweiterung und Blutdrucksteigerung hervor; das ac.-Tetrahydro-β-naph-

1) B. 21, 850 (1888).

tylamin wirkt zudem noch stark temperatursteigernd. Filehne[1]) behauptete, daß „Trägerin der eigentümlichen pupillenerweiternden Wirkung die in β-Stellung zu einem monozentrischen System befindliche -CH-NH_2-Gruppe sei, gleichgültig, ob dieselbe einem geschlossenen Ring oder einer offenen Seitenkette angehöre". In der Tat ist dieselbe Wirksamkeit bei vielen analog gebauten Stoffen zu beobachten; als Beispiel dafür sei noch das β-, β'-Aminomethylhydrinden (III) und das β-Imidazoläthylamin (Histamin, IV) angeführt.

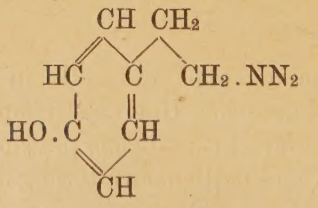


III.

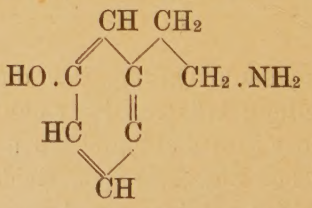


IV.

Weiter ist festgestellt worden, daß die Wirksamkeit jener Stoffe in der Regel um ein Vielfaches erhöht wird, wenn in p-Stellung zur Seitenkette eine Hydroxyl-Gruppe eingeführt wird. p-Oxy-β-phenyläthylamin (V) wirkt etwa fünfmal so stark wie β-Phenyläthylamin. Eine etwas geringere Steigerung der Wirkung wird bei dieser Verbindung auch hervorgerufen durch Einführung einer Hydroxylgruppe in m-Stellung, also beim m-Oxy-β-phenyläthylamin (VI). Dagegen wird die Wirkung des β-Phenyläthylamins nicht erhöht durch Einführung der Hydroxylgruppe in o-Stellung. Wie gesagt, ist dies nur in der Regel der Fall.



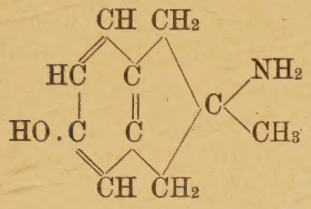
V.



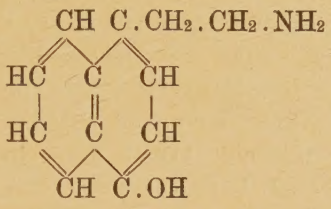
VI.

1) B. 22, 777 (1889).

Eine Ausnahme bildet z. B. das p-Oxy-β,β'-aminomethylhydrinden (VII), bei dem diese Steigerung der Wirksamkeit durch eine p-ständige Hydroxylgruppe nicht beobachtet werden konnte[1]). Auch bei dem von Windaus und Bernthsen-Buchner[2]) bereiteten 4-Oxy-1-(β-aminoäthyl)-naphtalin (VIII) war wider Erwarten die physiologische Wirkung nur gering.

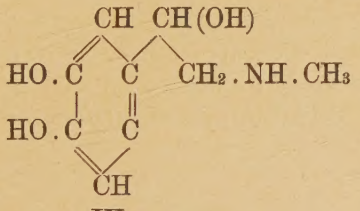


VII.



VIII.

Nahe physiologische und chemische Beziehungen bestehen ferner auch zwischen dem p-Oxy-β-phenyläthylamin und einem anderen Benzolabkömmling, der außer in p-Stellung auch in m-Stellung zur Seitenkette eine zweite, ferner am α-Kohlenstoffatom der Seitenkette eine dritte Hydroxylgruppe und am Stickstoff noch eine Methylgruppe trägt, nämlich dem pharmakologisch wichtigen Adrenalin (IX), das stark blutdrucksteigernd wirkt, und das ferner bemerkenswert ist durch eine besondere Wirkung auf die glatte Muskulatur. Auch hier sind es namentlich die beiden in 3,4-Stellung zur Seitenkette stehenden Hydroxylgruppen, welche die beträchtliche Erhöhung der Wirksamkeit begünstigen.



IX.

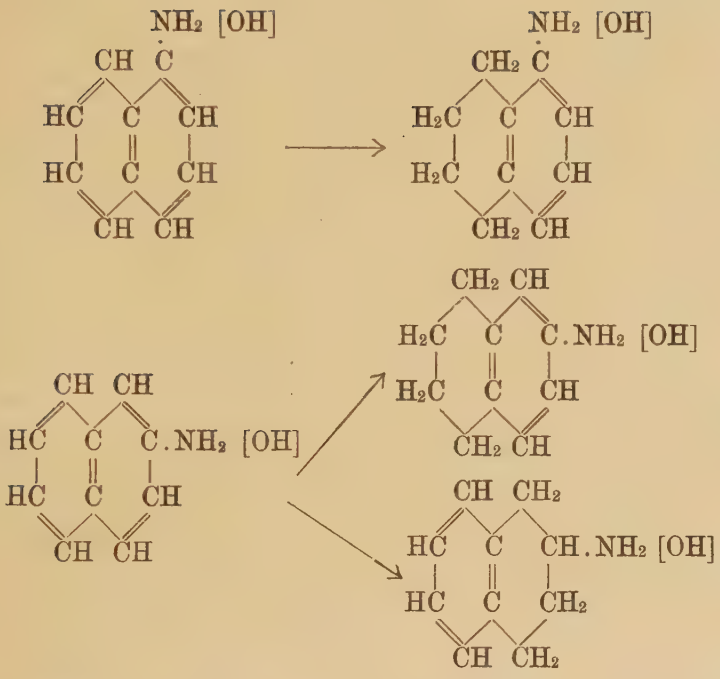
1) B. 50, 286 (1917)
2) B. 50, 1120 (1917).

Diese Tatsachen berechtigen nun zu der Erwartung, daß durch Einführung einer oder mehrerer Hydroxylgruppen in den aromatischen Kern des ac.-Tetrahydro-β-naphtylamins ebenfalls eine wesentliche Steigerung der Wirksamkeit dieser Verbindung hervorgerufen wird. Außerdem sei erwähnt, daß bei den so substituierten Derivaten des ac.-Tetrahydro-β-naphtylamins gewisse Beziehungen bestehen zu dem von Herrn Prof. Windaus näher untersuchten Alkaloid der Herbstzeitlose, dem Colchicin, das ebenfalls einen teilweise hydrierten und mehrfach substituierten β-Naphtylaminring enthält. Diesen Erwägungen ist die vorliegende Arbeit entsprungen; es wurde mir von Herrn Prof. Windaus der Auftrag zuteil, solche ac.-Tetrahydro-β-naphtylaminderivate zu synthetisieren, die im aromatischen Kern Substituenten tragen. Hierzu diente als Ausgangsmaterial das 2,7-Aminonaphtol. Es galt zunächst, die direkte Hydrierung dieser Verbindung nach der Methode von Bamberger mit Natrium und Amylalkohol zu versuchen und zu ermitteln, welche Stoffe dabei resultieren.

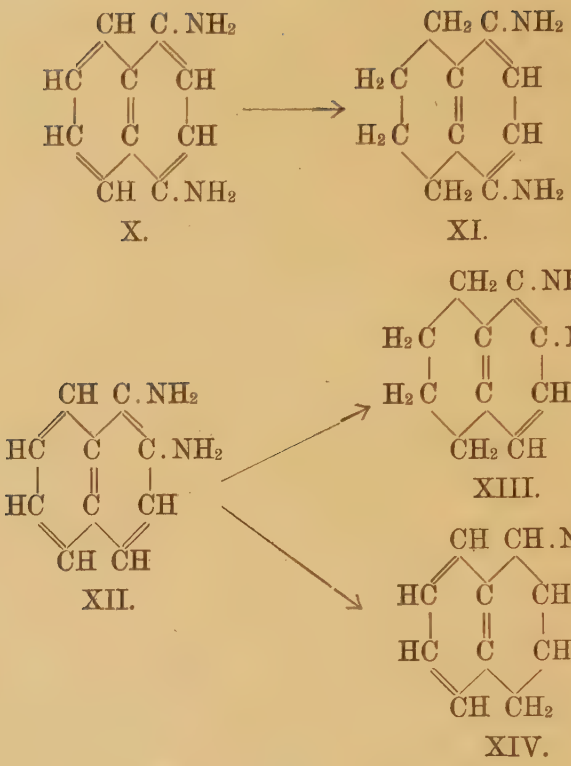
Die Bamberger schen Versuche[1]) über die Hydrierung des Naphtalins und seiner Derivate erstreckten sich auf die Reduktion des Naphtalins selbst, dann namentlich auf die der Naphtylamine, der Naphtole und einiger Naphtylendiamine. Bei dieser Bamberger'schen Reduktionsmethode werden niemals mehr als vier Wasserstoffatome und zwar stets nur in einen Benzolkern aufgenommen. Die Naphtylamine sowie die Naphtole der α-Reihe geben dabei fast ausschließlich nur aromatische Tetrahydroverbindungen, während die entsprechenden Naphtalinderivate der β-Reihe neben wenig aromatischen auch größere Mengen des alicyklischen Tetrahydro-β-naphtylamins bezw. -naphtols liefern:

---

1) B. 20, 1702, 1711, 2915 (1887); B. 21, 847, 1112, 1786, 1892 (1888); B. 22, 625, 767, 777, 943, 951, 1295, 1311, 1374, 1760, 1912 (1889); B. 23, 197, 215, 291, 876, 885, 1124 (1890); B. 26, 1833 (1893).



Gleiches gilt auch für einige von Bamberger reduzierte Naphtylendiamine, und zwar gibt das 1,4-Naphtylendiamin (X) nur eine aromatische Hydrobase, nämlich das ar.-Tetrahydro-1,4-naphtylendiamin (XI); das 1,2-Naphtylendiamin (XII) hingegen liefert wieder sowohl das ar.- (XIII) als auch das ac.-Tetrahydro-1,2-naphtylendiamin (XIV). Um die aromatischen und die alicyklischen Tetrahydronaphtylamine bezw. -Naphtylendiamine voneinander zu trennen, benutzt Bamberger die Fähigkeit der alicyklischen Verbindungen, mit Kohlensäure aus Äther fällbare Karbonate zu geben; dieses Verhalten zeigen die aromatischen Tetrahydrobasen nicht:

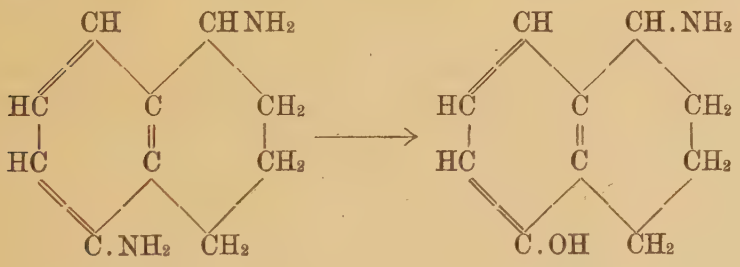


Aus seinen umfassenden Untersuchungen hat Bamberger mehrere bedeutungsvolle Folgerungen gezogen, die er in drei Sätzen[1]) zusammengestellt hat. Der dritte und für die vorliegende Arbeit wichtigste dieser Sätze besagt, daß die „Wirkung der vierfachen (asymmetrischen) Hydrierung in der Naphtalingruppe darin besteht, daß das Reaktionsprodukt sich wie ein Benzolabkömmling mit aliphatischen Seitenketten verhält. Der hydrierte Teil wird zum Träger der aliphatischen, der nicht hydrierte zum Träger der Benzolfunktionen.“ So lassen sich die ar.-Tetrahydronaphtylamine diazotieren, und ihre Diazolösungen

1) A. 257, 1 ff. (1890).

kuppeln mit Phenolen und aromatischen Aminen unter Farbstoffbildung, während die alicyklischen Amine nicht diazotierbar sind und sehr beständige salpetrigsaure Salze geben. Die aromatischen Tetrahydronaphtole lösen sich leicht in wässrigen Alkalien, zeigen also typische Phenolfunktionen; die entsprechenden alicyklischen Verbindungen hingegen verhalten sich völlig wie sekundäre Alkohole.

Dieses Ergebnis war nun für Bamberger der Ausgangspunkt zur Darstellung weiterer Tetrahydronaphtalinderivate aus den oben kurz erwähnten, durch direkte Hydrierung erhaltenen Produkten. Auch die von ihm erhaltenen Tetrahydroaminonaphtole sind auf anderem Wege als dem der direkten Hydrierung mit Natrium und Amylalkohol entstanden. Das 5-Oxy-1-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin (XVI) hat Bamberger durch Diazotierung des 1,5-Tetrahydronaphtylendiamins (XV) und darauf folgenden Ersatz der Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe erhalten [1]):



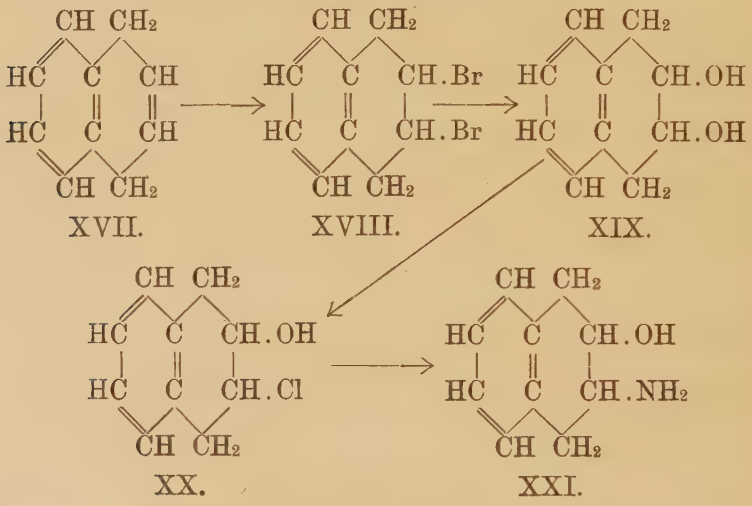
XV. XVI.

Dieser Stoff, das 5-Oxy-1-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin, ist vor allem deshalb interessant, weil bei ihm der Phenolcharakter — wohl infolge der geringen räumlichen Trennung der Hydroxylgruppe vom alicyklischen Komplex — so sehr abgeschwächt ist, daß er in wässrigen Alkalien nicht mehr löslich ist.

---

1) B. 22, 960 (1889).

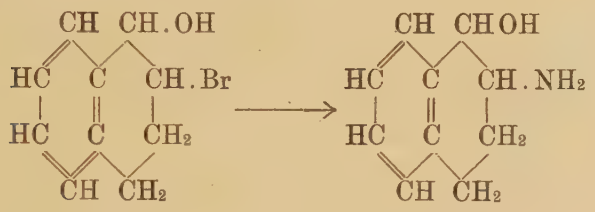
Ein zweites von Bamberger[1]) dargestelltes Tetrahydroaminonaphtol ist das 3-Amino-2-oxy-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin (XXI). Zu dieser Verbindung gelangte er vom Δ^2-Dihydronaphtalin (XVII) aus, das er in ein Dibromid (XVIII), dieses durch Einwirkung von Kaliumkarbonat in ein Orthoglykol (XIX) und letzteres in ein Tetrahydronaphtylenchlorhydrin (XX) überführte. In diesem wurde dann nach der Methode von Gabriel[2]) durch Erhitzen mit Phtalimidkalium das Chloratom durch die Aminogruppe ersetzt, und es resultierte schließlich das 3-Amino-2-oxy-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin (XXI):



Die Darstellung eines dritten Tetrahydroaminonaphtols ist in neuerer Zeit den Tetralinwerken[3]) gelungen. Dort ging man aus vom ac.-α-Oxy-β-brom-tetrahydronaphtalin (XXII), das durch Schütteln mit konzentriertem, wässrigem Ammoniak unter Zusatz von konzentrierter Natronlage zu

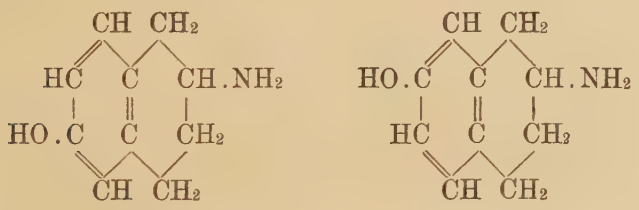
1) B. 26, 1838 (1893); A. 288, 131 (1895).
2) B. 20, 2224 (1887).
3) C. 1921, II, 1064.

der ammoniakalischen Lösung in das 1-Oxy-2-amino-1,2, 3,4-tetrahydronaphtalin (XXIII) übergeführt werden konnte:



XXII. XXIII.

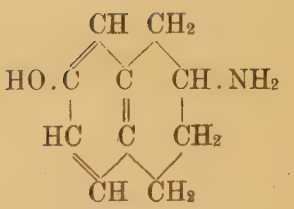
Außer diesen drei genannten Tetrahydroaminonaphtolen sind im hiesigen Institut neuerdings noch das 2-Amino-6-oxy-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin (XXIV) und das 2-Amino-7-oxy-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin (XXV) bereitet worden[1]), und zwar aus den entsprechenden Tetrahydronaphtylendiaminen durch Diazotierung und Verkochen der Diazoniumsalzlösung.



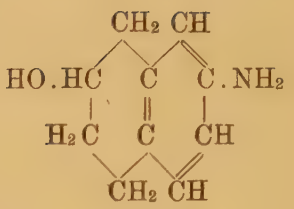
XXIV. XXV.

Die in vorliegender Arbeit beschriebene direkte Hydrierung des 2, 7-Aminonaphtols mit Natrium und Amylalkohol hat nun zu den erwarteten Stoffen, dem 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydonaphtalin (XXVI) und seinem Isomeren, dem 2-Amino-7-oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphtalin (XXVII) geführt. Die Trennung

1) Köcher, Inaug. Diss. Göttingen 1921.

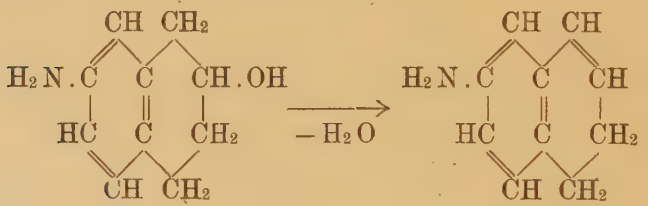


XXVI.



XXVII.

der beiden Isomeren wurde hier nicht nach der von Bamberger angewandten Methode durch Ausfällen des alicyklischen Amins als Karbonat vorgenommen, sondern es wurde die Löslichkeit des eine Phenolhydroxylgruppe tragenden 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins in Alkalien benutzt (s. unten). Außer den erwarteten Tetrahydroaminonaphtolen konnte in geringer Menge noch ein dritter Stoff, nämlich ein ar.-2-Amino-dihydronaphtalin (XXVIII) isoliert werden, welches man sich aus dem 2-Amino-7-oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphtalin durch Wasserabspaltung entstanden denken kann:



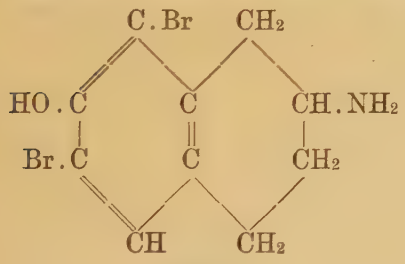
XXVIII.

Auf Grund vielfacher Erfahrungen kann man mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten, daß die Doppelbindung die 1,2- und nicht die 2,3-Stellung einnimmt. Von ar.-Dihydronaphtylaminen sind bisher nur die entsprechenden α-Dihydronaphtylamine näher untersucht worden, und zwar wurden sie von Rowe[1]) und seinen Mitarbeitern bei der Reduktion von Naphtylamin in alkoholischer Lösung mit

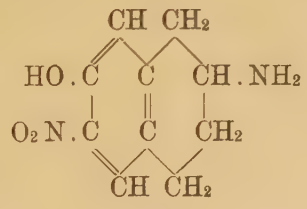
1) Jour. Chem. Soc. 117, 1574 (1920); C. 1921, I, 620. Journ. Chem. Soc. 121, 1000 (1922); C. 1922, III, 1260.

Solventnaphta und Natrium erhalten. Die von mir dargestellten Hydrokörper konnten durch eine Reihe schön kristallisierender Derivate näher charakterisiert werden.

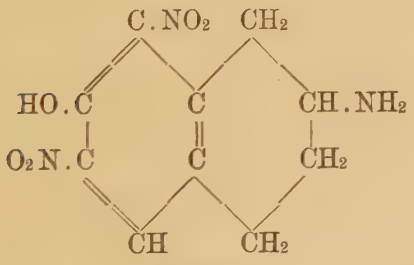
Für die weitere Aufgabe, das erhaltene 2-Amino-7-oxy-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin im aromatischen Kern weiter zu substituieren, boten sich vor allem zwei Wege, die Einführung von Halogen oder von Nitrogruppen. Auch die in dieser Richtung angestellten Versuche waren erfolgreich; es konnten aus der oben genannten Hydrobase eine Dibrom- (XXIX) sowie eine Mono- (XXX) und eine Dinitro- (XXXI)Verbindung erhalten und von diesen Stoffen ebenfalls gut kristallisierende Derivate bereitet werden.



XXIX.



XXX.



XXXI.

Weiter ist versucht worden, in den erhaltenen Halogenderivaten das Halogen durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen und in den Nitroderivaten die Nitrogruppen zu Aminogruppen zu reduzieren und letztere durch Diazotierung und Verkochen der Diazoniumsalzlösung in Hydroxyl-

gruppen überzuführen. Leider verliefen diese Versuche so wenig glatt, daß brauchbare Resultate nicht erzielt werden konnten. Zwar ließen sich die Nitrokörper ohne Schwierigkeit durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder durch katalytische Reduktion mit Palladium in alkoholischer Lösung in die entsprechenden Aminokörper überführen, doch ergaben sich bei der Diazotierung nur stark verharzte Produkte, die sich nicht weiter verarbeiten ließen. Wie bei den o-Aminophenolen, so dürfte wohl auch bei den hier vorliegenden Tetrahydronaphtalinderivaten, die neben einer Hydroxylgruppe in o-Stellung noch Aminogruppen im aromatischen Kern enthalten, eine große Neigung zu Orthokondensationen bestehen, die dann das Mißlingen der Diazotierungsversuche hervorgerufen haben.

Experimenteller Teil.

Reduktion des 2,7-Aminonaphtols mit Natrium und Amylalkohol.

Bei der Reduktion des 2-Amino-7-oxy-naphtalins werden vermutlich 2 Reaktionsprodukte entstehen, das 2-Amino-7-oxy-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin, das die Eigenschaften eines Phenols mit denjenigen eines aliphatischen Amins verbindet, und das 2-Amino-7-oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphtalin, das die Eigenschaften eines aromatischen Amins und eines aliphatischen Alkohols besitzt. Die beiden Verbindungen werden sich dadurch voneinander trennen lassen, daß nur die erste in Alkalien löslich sein wird, die zweite nicht. Demgemäß wurde bei der Darstellung folgendermaßen verfahren:

A) Darstellung von 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin.

20 g 2,7-Aminonaphtol wurden in 400 ccm wasserfreiem Amylalkohol unter Erwärmen gelöst; zu der siedenden Lösung wurden allmählich 40 g Natrium (in Stücken von reichlich 1 g) hinzugegeben. Nach Verlauf von 3—4 Stunden war alles Natrium gelöst (evtl. unter Zugabe von weiteren 50—100 ccm Amylalkohol); das noch heiße Reaktionsgemisch wurde vorsichtig in das gleiche Volumen kalten Wassers gegossen und das Ganze kräftig umgeschüttelt. Von den zwei sich bildenden Flüssigkeitsschichten wurde die untere, wässrig alkalische, die das Produkt I enthalten mußte, im Scheidetrichter abgelassen, und die obere, amylalkoholische Schicht, in der Produkt II gelöst sein mußte (s. unten),

noch einige Male mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit hell blieb. Die wässrig alkalischen Lösungen wurden vereinigt und dann mit starker Salzsäure eben angesäuert, wobei sich ein harzähnlicher, schwarzer Niederschlag ausschied, von dem nach Erkalten der Lösung abfiltriert wurde. Die salzsaure Lösung wurde nun in einer großen Porzellanschale bis zur Hälfte ihres Volumens über freier Flamme, später auf dem Wasserbade bis zur völligen Trockne eingedampft. Etwas Harz, das sich beim Eindampfen noch abschied, wurde beseitigt. Der Salzrückstand wurde bis zur Staubfeinheit zerrieben und mit absolutem Alkohol ca. 2—3 Stunden extrahiert, die dunkelbraune, alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, um das zum Teil ausgeschiedene Salz in Lösung zu bringen, und wiederum auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der schwarzbraune Rückstand wurde nunmehr mit etwa 100 ccm Aceton in Portionen von ca. 25 ccm verrieben und gewaschen, wobei er eine hellere, graue Farbe annahm, dann trocken gesaugt, in ca. 100—150 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und von ungelöst bleibenden Verunreinigungen abfiltriert. Die Lösung wurde dann mehrmals mit wenigen Tropfen konzentriertem (ca. 30prozentigem) Ammoniak versetzt; hierbei schieden sich jedes Mal zunächst graurötlich gefärbte Verunreinigungen aus, von denen abfiltriert wurde. Zuletzt fiel bei Zusatz eines nicht zu großen Überschusses an Ammoniak das 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin allmählich aus. Die Fällung wurde durch anhaltendes Reiben mit einem Glasstabe an der Gefäßwand sehr gefördert. Schließlich wurde der blaßrosa gefärbte Niederschlag nach einigem Stehen abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet. Die Ausbeute betrug 4—5 g Tetrahydrobase aus 20 g 2,7-Aminonaphtol.

Die so erhaltene Base ist geruchlos und recht licht- und luftbeständig, so daß sie in einer gewöhnlichen Stöpselflasche wochenlang aufbewahrt werden konnte, ohne irgend-

welche Veränderungen zu erleiden. Ihren Phenolcharakter zeigt die Base durch ihre leichte Löslichkeit in Natronlauge. Von absolutem Alkohol und Methylalkohol wird sie leicht gelöst, besonders in der Wärme; weniger leicht löst sie sich in wässrigem Alkohol, sehr schwer in Wasser und Äther. Aus Alkohol bildet sie feine Nädelchen, aus wässrigem Alkohol ziemlich derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 168.5°. Zur besseren Reinigung wurde beim Umkristallisieren Tierkohle zugesetzt.

0,1667 g Substanz gaben 0,4499 g CO_2 und 0,1145 g H_2O,
0,2506 g Subst. gaben 19,0 ccm N (18°, 750 mm, KOH 1:1),
0,1972 g Subst. gaben 14,7 ccm N (19°, 751 mm, KOH 1:1),
$C_{10}H_{13}ON$: Ber: C 73,58 H 8,03 N 8,59,
Gef: C 73,63 H 7,69 N 8,60, 8,42.

Derivate des 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.

a) Hydrochlorid des 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.

Das Hydrochlorid wurde dargestellt, indem die Base in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, ein geringer Überschuß an konzentrierter Salzsäure hinzugefügt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde. Durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurde das Salz schön weiß erhalten; es schmilzt bei 166,5° und ist leicht löslich in absolutem Alkohol, weniger leicht in konzentrierter Salzsäure, sehr schwer in Essigester, unlöslich in Äther.

0,1231 g Subst. gaben 0,0854 g AgCl.
$C_{10}H_{14}ONCl$: Ber: Cl 17,76,
Gef: Cl 17,56.

b) Monoacetylderivat des 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.

1,2 g der freien Base wurden mit 14 g Essigsäureanhydrid ca. 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, mit

Wasser versetzt, umgeschüttelt und erwärmt, bis zum Eintritt der ziemlich heftigen Reaktion, wobei die Substanz alsbald in Lösung ging. Dann wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein öliger Rückstand blieb, der beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe zu einer kristallinischen Masse erstarrte, die aus einem Gemisch ungefähr gleicher Raumteile Methylalkohol und Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurde. Man erhält so ziemlich derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 195°. Ausbeute fast quantitativ. Das Acetylderivat ist leicht löslich in absolutem Äthyl- und Methylalkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

0,1717 g Subst. gaben 0,4426 g CO_2 und 0,1096 g H_2O,

$C_{12}H_{15}O_2N$:	Ber.:	C 70,21	H 7,37,
	Gef.:	C 70,32	H 7,14.

c) Dibenzoylderivat des 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.

Die freie Base wurde in zehnprozentiger Natronlauge gelöst, und die Lösung mit Benzoylchlorid unter zeitweiligem Kühlen mit kaltem Wasser energisch geschüttelt. Der erhaltene Kristallbrei wurde nach dem Absaugen auf einen Tonteller gestrichen und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug ca. 70 Prozent der Theorie. Das erhaltene Benzoylderivat beginnt von 160° ab zu sintern und schmilzt bei 174°. Es bildet aus absolutem Alkohol feine, weiße, unterm Mikroskop glasklare Nädelchen, aus 70prozentiger Essigsäure weiße Blättchen und ist sehr leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in absolutem Alkohol, schwerer in wässrigem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2030 g Sbst. gaben 0,5792 g CO_2 und 0,1013 g H_2O,

$C_{24}H_{21}O_3N$:	Ber.:	C 77,60	H 5,70,
	Gef.:	C 77,84	H 5,58.

d) Pikrat des 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.

Die Base wurde in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung mit bei Zimmertemperatur gesättigter, wässriger Pikrinsäurelösung versetzt. Das Pikrat begann sofort langsam auszufallen, wurde nach einiger Zeit abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute: ca. 60 Prozent der Theorie. Es bildet aus Wasser gelbe Täfelchen, die meist zu Büscheln vereinigt sind. Von 190° ab beginnt es sich unter Braunfärbung zu zersetzen und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 205°. Es ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, weniger leicht in Wasser und Essigester, schwer löslich in Äther.

0,1069 g Sbst. gaben 13,4 ccm N (18,5°, 748 mm, KOH 1 : 1),

$C_{16}H_{16}O_8N_4$: Ber.: N 14,29,
Gef.: N 14,45.

B) Untersuchung des bei der Reduktion des 2,7-Aminonaphtols im Amylalkohol gelöst verbliebenen Anteils.

Aus der bei der Reduktion des 2,7-Aminonaphtols erhaltenen amylalkoholischen Lösung wurde nach Ansäuern mit Salzsäure der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen, die erhaltene salzsaure Lösung nach dem Erkalten von harzähnlichen Ausscheidungen durch Abgießen und Filtrieren getrennt, die Lösung mit Natronlauge (1 : 1) alkalisch gemacht und der ausfallende weiße Niederschlag mit Aether mehrfach ausgeschüttelt. Die ätherischen Extrakte wurden vereinigt und über entwässertem Glaubersalz getrocknet; der Äther wurde abdestilliert und der schwarzbraun gefärbte, zähflüssige Rückstand nach völligem Verjagen etwa zurückgebliebenen Äthers unter Durchleiten von Wasserstoff einer Vakuumdestillation unterworfen.

Bei 120° Luftbadtemperatur (15 mm) gingen nur wenige Tropfen über.

Bei 160° (15 mm, 230° Luftbad) begann die Substanz

selbst zu sieden und überzugehen. Bis 210° (15 mm, 280° Luftbad) destillierte ein hellgelb gefärbtes Produkt, das nach wenigen Stunden zu einer kristallinischen Masse erstarrte, die etwa die Hälfte der vorher im Kolben befindlichen Menge ausmachte (Fraktion I).

Bei der weiteren Destillation wurde von 210°—225° (15 mm, 280°—300° Luftbad) eine rötlich-gelb gefärbte, zähflüssige Fraktion II aufgefangen, die nach längerem Stehen nur zum Teil fest wurde. Dieses Destillat machte etwa ein Viertel der ursprünglich im Kolben befindlichen Menge aus. Im Kolben verblieb ein braunschwarzer, sehr zähflüssiger Rückstand, der sich infolge heftigen Stoßens nicht weiter destillieren ließ und hauptsächlich aus Zersetzungsprodukten bestand.

Die beiden so erhaltenen Fraktionen wurden nun getrennt weiteruntersucht. Hierbei führten Versuche der Acetylierung, Benzoylierung oder der Darstellung von Pikraten zu öligen Produkten, die auch nach längerem Stehen oder bei starker Abkühlung nicht erstarrten. Ein anderer Versuch, die Fraktionen in Petroläther zu lösen, hatte ergeben, daß nur ein Teil der Substanz in Lösung ging, während ein unlöslicher Rückstand zurückblieb. Dieses Ergebnis wurde zur weiteren Behandlung der erhaltenen Substanzen benutzt und dabei folgendermaßen verfahren:

Fraktion I wurde ca. 10 Min. auf dem Wasserbade mit Petroläther gekocht und danach vom ungelöst gebliebenen Rückstand durch ein glattes Filter abgegossen. Auf dem Filter schied sich eine weiße Masse aus, die nach völligem Ablaufen der Lösung wieder zu dem in Petroläther ungelöst gebliebenen Anteil zurückgegeben wurde. Letzterer wurde noch dreimal in der gleichen Weise mit Petroläther behandelt und jedesmal wie angegeben filtriert. Auf diese Weise wurde zunächst ein in Petroläther unlöslicher Rückstand gewonnen. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten, eventuell nach Abdampfen eines Teiles des Petroläthers eine weiße, kristallinische Masse aus,

deren Weiterverarbeitung weiter unten beschrieben werden soll.

Fraktion II wurde ebenso mit Petroläther behandelt wie Fraktion I; auch aus ihr wurde ein in warmem Petroläther unlöslicher Rückstand erhalten, während sich aus dem Filtrat nur geringe Spuren einer roten, öligen Substanz ausschieden.

2-Amino-7-oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphtalin.

Die beiden in warmem Petroläther unlöslichen Rückstände aus den Fraktionen I und II stellten gelblich weiße Pulver dar, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 141,5° zeigten; ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression; sie wurden vereinigt und zur weiteren Reinigung nochmals einer Vakuumdestillation unterworfen. Hierbei ging bei 200°—210° (12,5 mm) ein gelblich-weiß gefärbtes Destillat über, das in der Vorlage sofort zu einer harten, kristallinischen Masse erstarrte. Nach der Destillation war der Schmelzpunkt unverändert 141,5°. Die Analyse stimmte auf das 2-Amino-7-oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphtalin, das Isomere des bei der Reduktion des 2,7-Aminonaphtols mit Amylalkohol und Natrium aus der wässrig alkalischen Lösung isolierten 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.

Das 2-Amino-7-oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphtalin erwies sich als völlig geruchlos; im Gegensatz zu seinem Isomeren ist es nicht sehr luftbeständig; beim Stehen an der Luft färbte es sich bald rot. Es ist leicht löslich in Alkohol und sehr schwer löslich in Äther.

0,2030 g Sbst. gaben 0,5490 g CO_2 und 0,1499 g H_2O,

$C_{10}H_{13}ON$: Ber.: C 73,58 H 8,03,
Gef.: C 73,78 H 8,26.

Hydrochlorid des 2-Amino-7-oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphtalins.

Die alkoholische Lösung der Base wurde mit einem Überschuß an konzentrierter Salzsäure versetzt und zur Trockne eingedampft. Das ausgeschiedene schmutzig-rot gefärbte Salz wurde aus 80—90 prozentigem Alkohol mehrfach umkristallisiert und so in weißen, derben Kristallen vom Schmelzpunkt 236° erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1573 g Sbst. gaben 0,1132 g AgCl,

$C_{10}H_{14}ONCl$: Ber.: Cl 17,76,
Gef.: Cl 17,80.

Pikrat des 2-Amino-7-oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphtalins.

Die Base wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit einem Überschuß an kalt gesättigter, wässriger Pikrinsäurelösung versetzt, bis die Lösung stark getrübt war. Nach eintägigem Stehen hatte sich aus der Lösung das Pikrat in derben, zu dichten Büscheln vereinigten Nadeln ausgeschieden. Es ist leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Essigester, fast unlöslich in Äther. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser, wobei die Lösung möglichst verdünnt gehalten und für langsame Abkühlung gesorgt werden mußte, da sich das Pikrat sonst ölig ausschied, zeigte es den Schmelzpunkt 181° unter starker Zersetzung.

5,300 mg Sbst. gaben 0,645 ccm N (21°, 758 mm, KOH 1:1),

$C_{16}H_{16}O_8N_4$: Ber.: N 14,29,
Gef.: N 14,00.

Ar.-2-Amino-dihydronaphtalin.

Wie erwähnt, war bei der oben beschriebenen Vakuumdestillation eine Fraktion I erhalten und mit Petroläther behandelt worden, und es hatte sich aus der Petroläther-

lösung nach dem Erkalten eine weiße kristallinische Masse abgeschieden. Diese wurde nun ebenfalls im Vakuum destilliert. Sie ging zwischen 150° und 155° (14 mm) über und erstarrte in der Vorlage zu einer kristallinischen Masse von typisch aminartigem Geruch, die bei 53° schmolz und leicht löslich war in Alkohol und sehr leicht löslich in Äther. Während sie in verdünnter Natronlauge ungelöst blieb, ging sie beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure sofort in Lösung. Die Analyse dieser Substanz, die sich an der Luft ziemlich schnell grau und später braun färbte, ließ auf das Vorliegen eines ar.-2-Amino-dihydronaphtalins schließen, das vermutlich aus dem oben beschriebenen 2-Amino-7-oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphtalin durch Wasserabspaltung entstanden war.

0,1428 g Sbst. gaben 0,4318 g CO_2 und 0,1009 g H_2O,

$C_{10}H_{11}N$: Ber.: C 82,71 H 7,64,
Gef.: C 82,49 H 7,91.

Pikrat des ar.-2-Amino-dihydronaphtalins.

Die Base wurde nach dem Lösen in möglichst wenig Alkohol mit bei Zimmertemperatur gesättigter, wässriger Pikrinsäurelösung veretzt, wobei sofort ein dicker, gelber Niederschlag ausfiel. Aus Wasser kristallisierte das Pikrat in feinen, rotgelben Nädelchen, die bei 194° unter starker Zersetzung schmolzen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser und Essigester, sehr schwer in Äther.

2,193 mg Sbst. gaben 0,280 ccm N (13°, 760 mm, KOH 1:1),

$C_{16}H_{14}O_7N_4$: Ber.: N 14,98,
Gef.: N 15,24.

Vergleich der Pikrate des ar.-2-Amino-dihydronaphtalins und des ar.-2-Amino-tetrahydronaphtalins.

Das beschriebene ar.-2-Amino-dihydronaphtalin unterscheidet sich in seiner prozentischen Zusammensetzung nur

wenig von dem von Bamberger[1]) zuerst dargestellten ar.-2-Amino-tetrahydronaphtalin[2]); noch weniger Unterschied zeigen in dieser Beziehung die Pikrate dieser beiden Stoffe[2]). Auch die Löslichkeit der Basen in Petroläther und ihre nicht sehr weit auseinanderliegenden Schmelzpunkte erfordern weitere Beweise, daß wirklich der beschriebene Körper ein ar.-2-Amino-dihydronaphtalin ist.

Deshalb wurde ar.-2-Amino-tetrahydronaphtalin nach Bamberger[1]) dargestellt, und das bisher noch nicht bekannte Pikrat dieser Base bereitet. Hierzu wurde die Base in möglichst wenig Alkohol gelöst, dazu ein Überschuß an bei Zimmertemperatur gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung hinzugefügt, und das Pikrat mit Wasser ausgefällt. Es wurde in der eben hinreichenden Menge 30 prozentigem Alkohol gelöst und kristallisierte aus dieser Lösung in schönen, sehr langen Nadeln von brauner Farbe, die bei 204° unter starker Zersetzung schmolzen; sie waren leicht löslich in Alkohol, aber nicht leicht in Wasser.

0,1166 g Sbst. gaben 14,8 ccm N (17°, 758 mm, KOH 1:1),

$C_{16}H_{16}O_7N_4$: Ber.: N 14,89,
Gef.: N 14,90.

Die Pikrate des ar.-2-Amino-dihydronaphtalins und des ar.-2-Amino-tetrahydonaphtalins unterscheiden sich demnach in folgenden Eigenschaften: Schmelzpunkt des Dihydropikrates: 194°, des Tetrahydropikrates 204°. Ersteres ist leicht löslich in Wasser und kristallisiert in sehr feinen Nädelchen von rotgelber Farbe, letzteres ist schwer löslich in Wasser und kristallisiert in starken, sehr langen Nadeln von ausgesprochen brauner Farbe.

Einen weiteren Beweis, daß hier ein Dihydronaphtalin vorgelegen hatte, lieferte die

---

1) B. 23,882 (1890).

2) ar.-2-Amino-tetrahydronaphtalin: Ber.: C 81,58, H 8,90; Pikrat: N 14,89; ar.-2-Amino-dihydronaphtalin: Ber.: C 82,71, H 7,64; Pikrat: N 14,98.

Anlagerung von Brom an die olefinische Doppelbindung des ar.-2-Amino-dihydronaphtalins.

1 g Dihydrobase wurde in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst; hierzu wurde eine Lösung von 1,1 g Brom in 12 ccm Äther unter Eiskühlung tropfenweise hinzugegeben. Nach mehrstündigem Stehen hatten sich gelblich weiße Kristalle abgeschieden, die abgesaugt wurden. Sie wurden durch Auflösen in möglichst wenig absolutem Alkohol und Hinzufügen von so viel Wasser, bis in der Wärme eine weißliche Trübung entstand, umkristallisiert. Auf diese Weise wurde das Reaktionsprodukt in Form langer, sehr feiner, weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 62° erhalten.

3.504 mg Subst. gaben 0,142 ccm N (14°, 748 mm, KOH 1:1),

$C_{10}H_{11}NBr_2$: Ber.: N 4,59,

Gef.: N 4,74.

Bromierung des 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.

a) Hydrobromid des Dibrom-7-oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.

3 g 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin wurden in 300 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur (18°) mit einer Lösung von 6 g Brom[1]) in 60 ccm Eisessig unter Umschütteln tropfenweise versetzt. Nach Zugabe etwa des ersten Viertels der Brom-Eisessiglösung begann die Lösung sich zu trüben und bei weiterer Zugabe von Brom schied sich allmählich ein Kristallbrei aus, der zunächst von grauweißer Farbe war und sich im weiteren Verlauf der Reaktion gelblich färbte. Nach Zugabe der gesamten Brommenge wurde der Kristallbrei abgesaugt, mit Eisessig und Äther gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

---

1) Die Theorie erfordert 5,88 g Brom nach der Gleichung:

$HO.C_{10}H_{10}.NH_2 + 2\,Br_2 = Br_2.HO.C_{10}H_8.NH_2.HBr + HBr.$

Es wurde so ein schwach gelblich gefärbtes Salz erhalten, das sehr leicht löslich ist in Wasser, leicht in absolutem Alkohol, schwerer in Eisessig, unlöslich in Äther. Durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wurde es in rein weißen, haarfeinen langen Nadeln erhalten, die bei 284° unter Zersetzung schmolzen. Das erhaltene Produkt erwies sich als das bromwasserstoffsaure Salz eines Dibrom-7-oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.

0,1092 g Sbst. gaben 0,1195 g CO_2 und 0,0303 g H_2O,

$C_{10}H_{12}ONBr_3$: Ber.: C 29,87 H 3,01,
Gef.: C 29,83 H 3,11.

b) Dibrom-7-oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin.

Zur Darstellung der freien gebromten Base wurde das nach a) erhaltene Hydrobromid in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung tropfenweise mit verdünntem Ammoniak versetzt, wobei die Base ausfiel. Sie wurde abgesaugt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Sie stellte nach dem Trocknen ein fein kristallinisches, grauweißes Pulver dar, das in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer oder unlöslich war. Zur Reinigung wurde die Base deshalb in verdünnter Salzsäure, nötigenfalls unter gelindem Erwärmen gelöst, filtriert und mit Ammoniak wieder ausgefällt. Nach mehrmaligem Umfällen wurde sie fast rein weiß erhalten und zeigte unter starker Zersetzung den Schmelzpunkt 251°, nachdem sie sich von ca. 215° an mehr und mehr dunkel zu färben begann.

0,1924 g Sbst. gaben 0,2249 g AgBr,

$C_{10}H_{11}ONBr_2$: Ber.: Br 49,80,
Gef.: Br 49,74.

c) Diacetylderivat des Dibrom-7-oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.

Ein Gewichtsteil der nach b) dargestellten freien gebromten Base wurde mit einem Gewichtsteil geschmolzenem

Natriumacetat und vier Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid 2—3 Minuten zum Sieden erhitzt und die Lösung mit Wasser versetzt. Hierbei fiel das Acetylderivat teils in Form weißer Kriställchen, teils als schmutzig graues Öl aus, das sehr bald kristallinisch erstarrte. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 50—60 prozentigem wässrigen Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Auf diese Weise wurden schöne weiße, unterm Mikroskop körnig aussehende Kriställchen erhalten, die leicht löslich waren in Äthyl- und Methylalkohol, sehr schwer löslich in Wasser und unlöslich in Äther. Sie schmolzen bei 187°.

0,1223 g Sbst. gaben 0,1848 g CO_2 und 0,0427 g H_2O,

$C_{14}H_{15}O_3NBr_2$: Ber.: C 41,50 H 3,73,
Gef.: C 41,22 H 3,91.

Nitrierung des 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.

4 g 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur (18°) mit einer Lösung von 6,0 ccm[1]) Salpetersäure (d = 1,405) in 25 ccm Eisessig tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich allmählich rot; sobald es sich erwärmte, wurde es unter der Wasserleitung gekühlt. Noch während des Zutropfens der Salpetersäure-Eisessiglösung begann die Ausscheidung hellgelb gefärbter Kristalle (I), die nach etwa zwei Stunden abgesaugt und mit Eisessig und Äther ausgewaschen wurden. Aus der Mutterlauge, die noch den Waschäther enthielt, schieden sich nach 1—2 tägigem Stehen nochmals Kristalle (II) aus, die von gelbbrauner Farbe waren. Diese wurden ebenfalls abgesaugt und mit Eisessig

---

1) Die Theorie erfordert zur Einführung von 2-Nitrogruppen 6,97 ccm HNO_3 (d = 1,405) nach der Gleichung:

$HO.C_{10}H_{10}.NH_2 + 3HO.NO_2 = (NO_2)_2.HO.C_{10}H_8.NH_2.HNO_3 + 2H_2O$.

und Äther ausgewaschen. Beide Reaktionsprodukte wurden getrennt weiterbehandelt.

Die so erhaltenen Substanzen stellten salpetersaure Salze von Nitrierungsprodukten dar; sie ließen sich nur schwer reinigen und wurden in die entsprechenden Hydrochloride übergeführt.

Ausbeute: Aus 4 g 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin wurden erhalten: 2 g der Kristalle I und 3,8 g Kristalle II.

a) Hydrochloride des Mononitro- und Dinitro-7-oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.

Die bei der Nitrierung des 7-Oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins erhaltenen Kristalle I und II wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösungen mit einem Überschuß an konzentrierter Salzsäure versetzt. Bei I fielen sofort gelbe, bei II im Verlaufe von 1—2 Tagen braungelbe Kristalle aus, die nach dem Absaugen, Waschen mit ca. 18 prozentiger Salzsäure und Trocknen auf dem Wasserbade aus vierprozentiger Salzsäure umkristallisiert wurden. Aus I ergaben sich so feine hellgelbe Nädelchen, aus II braungelbe Nädelchen, die sich sehr leicht lösten in Wasser, schwer in konzentrierter Salzsäure, noch schwerer in absolutem Alkokol, garnicht in Äther. Beide Salze zersetzen sich ohne vorher zu schmelzen; das Hydrochlorid I beginnt von etwa 260° ab sich dunkel zu färben, wobei sich im Röhrchen oberhalb der Badflüssigkeit allmählich ein Destillat bildet, das im untersten Teil schwarz, in der oberen Hälfte des Röhrchens rotbraun gefärbt ist. Die Zersetzung wird bei etwa 310° vollständig. Ebenso verhält sich das Hydrochlorid II, nur liegen hier die entsprechenden Temperaturgrenzen bei 220° bezw. 290°. Bei der Analyse erwiesen sich die Kristalle I als das Hydrochlorid eines Mononitro-7-oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins, die Kristalle II als das Hydrochlorid eines Dinitro-7-oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.

I) 0,2268 g Sbst. gaben 0,1337 g AgCl,
$C_{10}H_{13}O_3N_2Cl$: Ber.: Cl 14,50,
Gef.: Cl 14,59.

II) 0,2202 g Sbst. gaben 0,1085 g AgCl,
$C_{10}H_{12}O_5N_3Cl$: Ber.: Cl 12,24,
Gef.: Cl 12,19.

b) Mononitro- und Dinitro-7-oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin.

Zur Darstellung der freien, nitrierten Basen wurden die nach a) bereiteten Hydrochloride in möglichst wenig Wasser gelöst und verdünnter Ammoniak in geringem Überschuß hinzugefügt; bei Zugabe eines größeren Überschusses an Ammoniak lösten sich die entstehenden Niederschläge wieder auf. Aus dem Hydrochlorid I fällt das Mononitro-7-oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin als leuchtend zinnoberrot, aus II das Dinitro-7-oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin als gelbrot gefärbtes Kristallpulver aus. Beide Nitroverbindungen sind in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Zur Reinigung wurden sie in Wasser suspendiert und dieser Suspension unter Erwärmung so lange tropfenweise Salzsäure zugefügt, bis die Basen als Hydrochloride wieder gelöst waren. Nach Filtrieren dieser Lösungen wurden sie durch Ammoniak wieder gefällt. Die Mononitrobase hatte den Schmelzpunkt 236°, die Dinitrobase den Schmelzpunkt 243°. Beide schmolzen unter starker Zersetzung.

I) 0,0516 g Sbst. gaben 0,1088 g CO_2 und 0,0279 g H_2O,
$C_{10}H_{12}O_3N_2$: Ber.: C 57,67 H 5,81,
Gef.: C 57,52 H 6,05.

II) 0,1288 g Sbst. gaben 0,2241 g CO_2 und 0,0536 g H_2O,
$C_{10}H_{11}O_5N_3$: Ber.: C 47,42 H 4,38,
Gef.: C 47,47 H 4,66.

c) *Diacetylderivate des Mono- und Dinitro-7-oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.*

1 Gewichtsteil der nach b) dargestellten Mono- bezw. Dinitrobase wurde mit 1 Gewichtsteil Natriumacetat und 4 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid 3 Min. zum Sieden erhitzt und das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, bis die Acetylderivate teils als kleine Kriställchen, teils als dunkelgefärbte Oele ausfielen. Nach dem Abkühlen, wobei die Oele ebenfalls kristallinisch erstarrten, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus etwa 60 prozentigem Methylalkohol wurde das Diacetylderivat des Mononitro-7-oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins als blaßgelbes, das Diacetylderivat des Dinitro-7-oxy-2-amino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins als gelbbraunes Kristallpulver erhalten. Ersteres zeigte den Schmelzpunkt 178°, letzteres den Schmelzpunkt 193°, unter geringer Zersetzung. Beide sind leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, sehr schwer löslich in Wasser und unlöslich in Aether.

I) 0,1397 g Sbst. gaben 0,2958 g CO_2 und 0,0687 g H_2O,

$C_{14}H_{16}O_5N_2$: Ber.: C 57,52 H 5,52,
Gef.: C 57,76 H 5,50.

II) 0,1212 g Sbst. gaben 0,2216 g CO_2 und 0,0500 g H_2O,

$C_{14}H_{15}O_7N_3$: Ber.: C 49,84 H 4,48,
Gef.: C 49,88 H 4,62.

Lebenslauf.

Am 1. April 1892 wurde ich als Sohn des Fabrikbesitzers Ernst Clemens Schreiterer zu Reichenbach im Vogtlande geboren. Ich besuchte von 1898 bis 1902 die Bürgerschule, von 1902 bis 1905 die Realschule meines Heimatortes, 1905 bis 1908 die Barthsche Privatrealschule zu Leipzig und von 1908 ab das Kgl. Staatsrealgymnasium zu Borna bei Leipzig, das ich Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach einem halbjährigen Aufenthalt in England und Frankreich genügte ich vom 1. Oktober 1911 bis 30. September 1912 meiner Dienstpflicht als Einj.-Freiw. beim 3. Kgl. Sächs. Feldart.-Rgt. Nr. 32 in Riesa a. Elbe. Im Oktober 1912 wurde ich bei der phil. Fakultät der Universität Berlin immatrikuliert und widmete mich von diesem Zeitpunkt bis zum Juli 1914 dem Studium der Chemie, das im Sommer 1913 durch eine zweimonatige militärische Übung unterbrochen wurde. Ende Juli 1914 zu einer zweiten Übung einberufen, zog ich Anfang August mit dem genannten Regiment ins Feld und wurde, nachdem ich auf dem westlichen Kriegsschauplatze als Frontkämpfer teilgenommen hatte, im Januar 1919 aus dem Heeresdienste entlassen. Im Februar 1919 bezog ich die Georg-August-Universität zu Göttingen, um hier meine Studien zu beenden.

Ich hörte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren:

Berlin: Dessoir, Diels, Eberstadt, Fischer, Frischeisen-Köhler, Gabriel, Lehmann-Filhès, Lockemann, Rubens, E. Schmidt, Schwarz, Traube.

Göttingen: Borsche, Coehn, Handovsky, Koch, Kötz, Oertmann, Pohl, Tammann, Wienhaus, Windaus, Zsigmondy.